

Ю.В. Бардадим, В.О. Віленський

## Термомеханічні та діелектричні властивості мезокомполімерів на основі поліепоксиду, оксидів металів та поліаніліну, сформованих у постійних фізичних полях

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ 0216,  
Україна, e-mail: ferocen@i.ua*

Уперше було проведено термомеханічні і діелектричні дослідження поліепоксидної матриці композитів, і мезокомполімерів наповнених оксидами металів CdO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та їх сумішами в присутності поліаніліну. Зразки формували при нормальних умовах та при дії постійних фізичних полів. Накладання фізичних полів під час тверднення епоксидного полімеру стимулює зменшення енергії активації, але одночасно сприяє зростанню температури склування і підтверджує висновок про зміну конформаційного набору міжвузлових фрагментів у процесі формування хімічної сітки епоксидного полімеру під дією зовнішніх фізичних полів. Отримані результати підтверджують висновки про взаємодію наповнювачів між собою та епоксидною матрицею, від чого залежать термомеханічні властивості. Залучення оксидів металів, як наповнювачів терморектопласту, властивості яких мають чітку відмінність у кислотно-основних властивостях, відкриває новий напрямок у проблемі створення нових полімерних нано- та мезокомполімерів.

**Ключові слова:** оксид металу, поліепоксид, фізичні поля, мезокомполімер.

*Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Вступ

Проблема впливу полімерної матриці на властивості композитів, у загальному їх розумінні, як поєднуючих сполук органічну і неорганічну складову, та модифікатор завжди є актуальною оскільки зміна морфології та властивостей матриці внаслідок взаємодії з наповнювачем визначають комплекс структура-властивості нової сполуки, а її дослідження дозволяє встановити зміни які відбулись із компонентами. Особливо це важливо у разі залучення в якості органічної складової композиту поліепоксиду, який в процесі перебігу реакції поліпрієднання проходить ряд фізичних станів від рідини до тверднення у щільно зшитий полімер. Складність ідентифікації структурних перетворень в таких системах обумовлена обмеженістю морфологічних форм поліепоксидів, а в разі наповнення їх неорганічними сполуками виникають складності зі встановлення змін в структурі композитів, тому дослідження їх термомеханічних та діелектричних властивостей є дуже актуальними [1].

Як показали результати досліджень останнього десятиліття [2, 3] залучення фізичних полів до процесів формування та тверднення полімерних

композитів (ПК), сприяло доступу до більш глибокого вивчення особливостей взаємодії їх компонентів, що вплинуло як на структуру полімерної матриці, неорганічної фази, так і в цілому надало нових властивостей ПК. Метою даного дослідження є поглиблення термомеханічних та діелектричних досліджень [1, 4], як самої поліепоксидної матриці мезокомполімеру (МК), так і порівняння набутих властивостей мезокомполімерів наповнених оксидами металів CdO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та їх сумішами в присутності поліаніліну. З метою поглиблення досліджень ці МК були сформовані в умовах дії постійних магнітного, електричного полів.

### I. Експериментальна частина

Зразки композитів формували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (РФ) дигліцидилового етеру дифенілолпропану-А (ДГЕДФП-А) та твердника – триетилтетраміну (ТЕТА) фірми “Fluka” (США). Стехіометричне співвідношення становило 1 моль епоксидної смоли (ЕС) на 0,18 моль ТЕТА. Для наповнення ЕП використовували порошок оксидів металів CdO, PbO і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фірми «Merck Chemicals»

(США). Гранулометричну оцінку оксидів металів проводили методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern (UK). Встановлено, що середній розмір частинок CdO становить 190 нм; у розподілі PbO присутні дві фракції із середнім розміром 100 – 200 нм (47,1 %) та 400 – 600 нм (52,8 %); а для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 216 нм (60,1 %) та 699 нм. Для кращого змочування наповнювач оксид металу перед суміщенням з інтермономерами ЕС та ТЕТА обробляли 1% розчином ЕС в ацетоні впродовж 0,5 години. Таким же чином готували до введення в реакційноздатне середовище суміш оксидів металів та поліанілін.

Наповнювач поліанілін (ПАН) синтезували за методикою, описаною в роботі [1]. Середній розмір частинок для ПАН було визначено сканувальною мікроскопією і становить 0,4 - 0,9 мкм. Вміст ПАН становив 1 об. %.

Суміщення ЕС із наповнювачами та термічну стабілізацію їх структури виконували відповідно до розробленої в роботах [5, 6] методики.

Досліджувались зразки складу ЕП, ЕП – 3 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЕП – 3 % CdO, ЕП – 3 % PbO, а також зразки складу ЕП – 3 % (Me<sup>I</sup>O + Me<sup>II</sup>O), де Me<sup>I</sup>O, Me<sup>II</sup>O суміші вказаних оксидів металів, взятих у рівних об'ємних частках. Зразки були піддані твердненню при нормальних умовах (н.у.), в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) з напруженістю  $H = 2 \cdot 10^5$  А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) напруженості  $E = 1,5 \cdot 10^4$  В/м протягом 24 год і температури 293 – 297 К. Створені полімерні композити піддавали температурній стабілізації при  $333 \pm 2$  К впродовж 24 год, після чого зразки вважали готовими до досліджень.

Вибір складу зразків ЕП – 3 % PbO та ЕП – 3 % (PbO + ПАН) обумовлений результатами роботи [5], де показано, що надмолекулярна структура цих МК перебуває у перехідному (передперколяційному) стані від диспергованого наповнювача до формування просторового кластеру з наповнювача, і тому є чутливою до умов тверднення.

Термомеханічні дослідження композитів

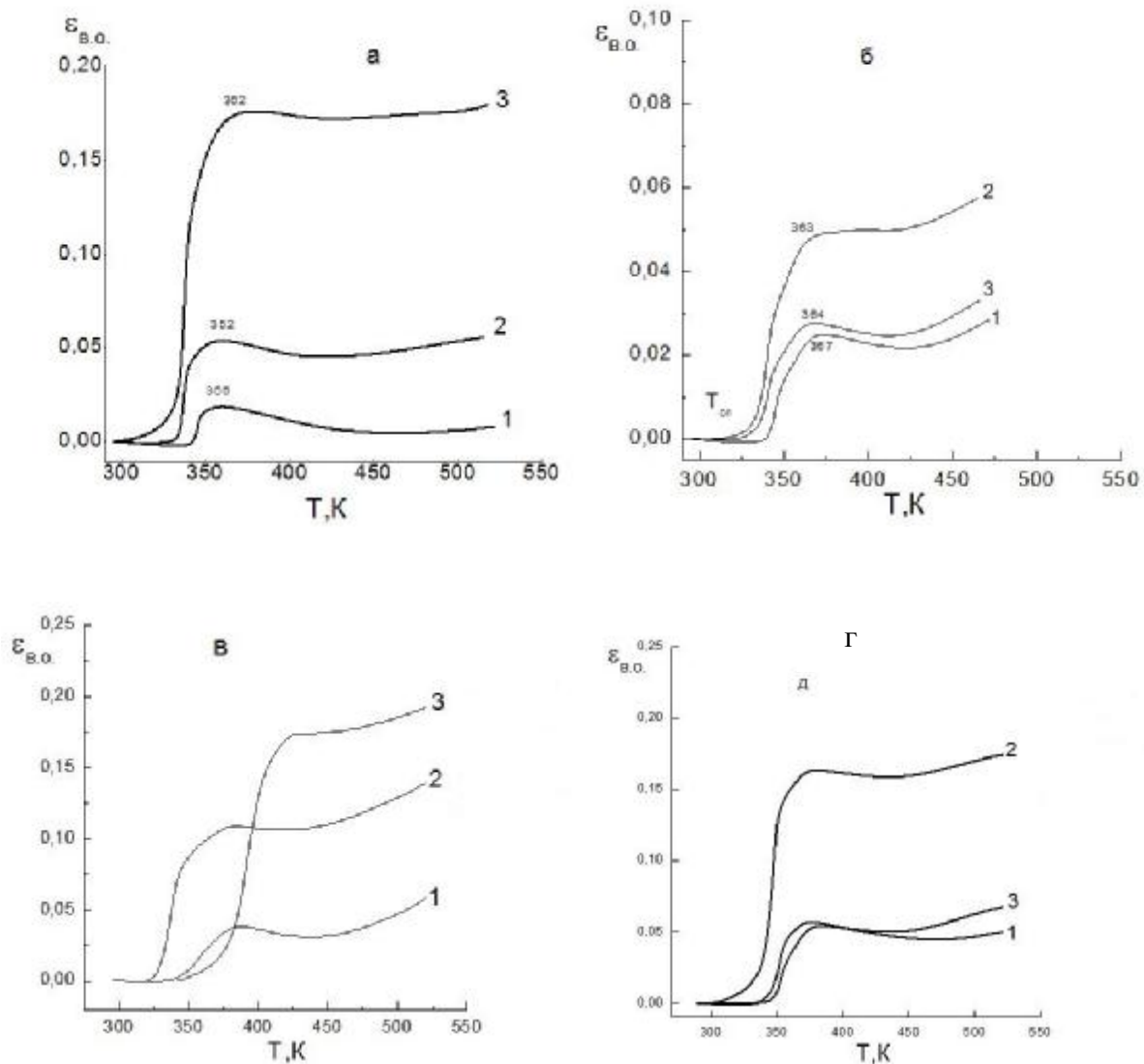


Рис. 1. Залежність термомеханічних властивостей композитів : а) ЕП; б) ЕП -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в) ЕП -CdO; г) ЕП -PbO.

виконані в температурному інтервалі 290 – 520 К на приладі TA Instruments Inc. TMA Q400ex у режимі penetрації (індентер  $\varnothing$  8,5·10<sup>-2</sup> см), питома навантаження  $\sigma_T = 1,0$  МПа. Швидкість нагріву зразків становила 5 К/хв.

Діелектричні характеристики мезокомполімерів визначали методом діелектричної спектроскопії [5] у повітряному середовищі. Діелектричну проникність ( $\epsilon'$ ) і тангенс кута діелектричних втрат (tg $\delta$ ) визначали відповідно до ГОСТ 22372 із застосуванням мосту змінного струму Р5079 (клас точності 0,5) на частоті  $f = 1,00$  кГц. Час виміру діелектричних характеристик зразків не перевищував 4 с на кожній певній температурі з діапазону 293 – 473 ± 2 К. Зразки у вигляді дисків розміром 0,0015 × 0,0006 м розміщували між плоскими електродами, виготовленими з фтористої бронзи, при цьому в усіх дослідженнях притиск електродів становив 0,1 МПа. Діелектричну проникність ( $\epsilon'$ ) розраховували за формулою:

$$\epsilon' = Cd/A\epsilon_0, \quad \epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta,$$

де  $C$  – ємність;  $d$  – товщина зразка;  $A$  – діаметр верхнього електроду;  $\epsilon_0$  – проникність вакууму ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м);  $\epsilon'$  – проникність і міра поляризації досліджуваного зразка;  $\epsilon''$  – фактор втрат і відноситься до втрати електричної енергії, поглинутої зразком.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1, а наведено термомеханічні криві поліепоксиду на основі стехіометричного співвідношення дигліциділового етеру дифенілолпропану та триетилентетраміну, що сформовані при різних умовах тверднення, які свідчать про кардинальні зміни в топологічній структурі ЕП, що відбулись під впливом ПМП або ПЕП. Про відмінності впливу фізичних полів на формування ковалентних зв'язків типу R1–CH–NH–R2, при розкритті оксиранових циклів у складі ДГЄДФП-А, свідчать температури початку сегментальної релаксації міжвузлових сегментів ( $T_{сп}$ ) на кривих 1, 2, 3. У послідовності зразків ЕП<sub>н.у.</sub>; ЕП<sub>ПМП</sub> та ЕП<sub>ПЕП</sub> спостерігається депресія температури  $T_{сп}$ , що вказує на зміну конформаційного набору хімічних зв'язків (R1–CH–NH–R2), які утворюються у перебігу реакції поліпрієднання та формування хімічної сітки ЕП. Енергетичний рівень «розморожування» цих зв'язків був обчислений з виразу енергії:

$$E_i = k \cdot T_i$$

де  $k$  – постійна Больцмана ( $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>);  $T_i$  – термодинамічна температура початку прояву здатності до пружної деформації сегментів ЕП.

Зміни енергетичного порогу ( $E_i$ , еВ) для зразку ЕП залежно від передісторії наведено в табл. 1. Накладання фізичних полів під час тверднення ЕП

Таблиця 1

Вплив складу мезокомполімерів та умов їх тверднення на енергетичний поріг початку процесу розкльовання сегментів ЕП, температуру скльовання та міцнісні характеристики

Склад зразків	Умови тверднення	$E_i, 10^2$ еВ	$T_c, K$	$E_{впр}, MPa$
ЕП	н.у.	2,91	350	66,9
	ПМП	2,83	352	32,3
	ПЕП	2,65	363	9,1
ЕП – 3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.у.	2,86	367	99,9
	ПМП	2,69	363	38,5
	ПЕП	2,78	364	66,7
ЕП – 3% PbO	н.у.	2,91	370	25,6
	ПМП	2,94	374	35,7
	ПЕП	2,58	376	9,9
ЕП – 3% CdO	н.у.	2,87	368	16,5
	ПМП	2,76	369	11,9
	ПЕП	2,94	367	16,5
ЕП – 3% (PbO + PAH)	н.у.	2,91	365	43,5
	ПМП	2,91	364	15,6
	ПЕП	2,68	369	8,6
ЕП – 3% (CdO + PAH)	н.у.	2,77	382	58,8
	ПМП	2,67	374	43,5
	ПЕП	2,27	419	15,7
ЕП – 3% (CdO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	н.у.	2,81 3,01	372	62,5
ЕП – 3% (PbO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	н.у.	2,68 2,93	357	50,0
ЕП – 3% (PbO + CdO)	н.у.	2,84 3,11	387	83,3

стимулює зменшення  $E_i$ , але одночасно сприяє зростанню  $T_c$  і підтверджує висновок про зміну конформаційного набору міжвузлових фрагментів у процесі формування хімічної сітки ЕП під дією зовнішніх фізичних полів. На користь останнього свідчить зростання відносної деформації зразків ЕП, що сформовані відповідно у ПМП та ПЕП, саме розширення числа конформерів за участю аміних груп при конверсії триетилентетраміну та в умовах дії фізичних полів. Цей результат є дуже важливим оскільки вперше свідчить про глибокі зміни в структурі тривимірної хімічної сітки, що формується у фізичних полях, і які надають їй здатності до деформації, не характерної для терморектопластів, як це видно з порівняння  $\epsilon$  зразків  $EP_{н.у.}$ ,  $EP_{ПМП}$  та  $EP_{ПЕП}$ .

На рис. 1, б, в, г наведені термомеханічні криві зразків на основі оксидів металів  $Cr_2O_3$ ,  $CdO$  та  $PbO$ , які своєю відмінністю від вихідного ЕП доводять визначальну роль природи металів у складі оксидів

металів на формування структури мезокомполімеру та його термомеханічних характеристик. Необхідно звернути увагу на зміну енергії ( $E_i$ ) початку прояву здатності до пружної деформації сегментів ЕП, пов'язаних взаємодією з певними оксидами металів (рис. 1, табл. 1). З табл. 1 видно, що в порівнянні з  $E_{EP}$  в зразках ЕП – 3%  $Cr_2O_3$  та ЕП – 3%  $CdO$ , сформованих у н.у., відбулось зменшення  $E_i$ , тоді як для зразку ЕП – 3%  $PbO$  ця характеристика залишилась сталою. Синтез зразків мезокомполімерів у ПМП або в ПЕП проявляє специфічний вплив оксидів металів на зміну порогу енергії прояву пружної деформації, але в цілому, як можна бачити з таблиці, зразки ЕП та ЕП – 3%  $PbO$  є більш подібні; певна схожість термомеханічних кривих також притаманна мезокомполімерам ЕП – 3%  $Cr_2O_3$  та ЕП – 3%  $CdO$ . Цей висновок підтверджується аналізом змін температури склування ( $T_c$ ) в розглянутих зразках. Як видно з табл. 1, температура склування у ЕП та ЕП – 3%  $PbO$  проявляє тенденцію до

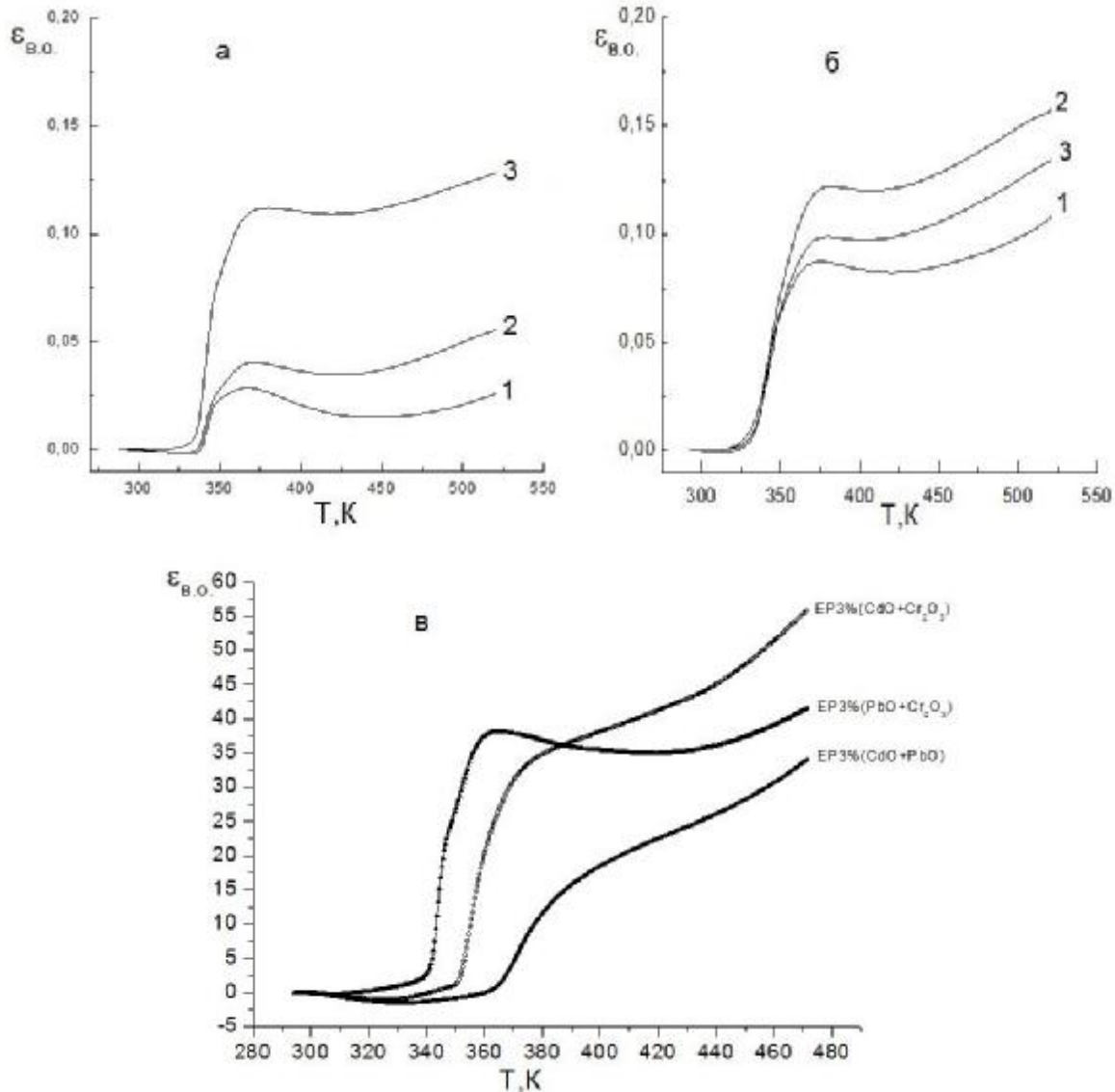


Рис. 2. Залежність термомеханічних властивостей композитів: а) ЕП – (PbO + ПАн); б) ЕП – (CdO + ПАн); в) композити, що містять суміш оксидів металів.

зростання в послідовності умов тверднення н.у.  $\rightarrow$  ПМП  $\rightarrow$  ПЕП, що вказує на відсутність несумісності між континуумом молекул ЕП та множиною молекул PbO, що ведені в середовище поліепоксиду. Натомість  $T_c$  для зразків ЕП – 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та ЕП – 3% CdO є більшою за ЕП, але не проявляє залежності від умов тверднення, що свідчить про певну подібність взаємодій поліепоксидної матриці з оксидами металів Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, але не тотожність.

Вказані відмінності у термомеханічній поведінці поліепоксидної матриці при введенні до її об'єму оксидів металів стають зрозумілими, якщо прийняти до уваги, що обрані наповнювачі відрізняються кислотно-основними властивостями металів [7] і відповідно утворюють послідовність: Cr(-)–кислий; Pb(0)– амфотерний і Cd(+) основний, тоді як сам ЕП за більшості атомів також відноситься до кислих сполук (-). Таким чином, відповідно до введених позначень чітко прослідковуються певна закономірність взаємодій ЕП  $\leftrightarrow$  MeO і їх вплив на характеристики термомеханічної поведінки МК.

Раніше [1, 5] ми відмічали пластифікуючу роль поліаніліну на зменшення фазової несумісності ЕП  $\leftrightarrow$  MeO, і пояснювали це першочерговою дією поліаніліну на міжвузлові сегменти поліепоксидної матриці [1]. Для перевірки даного висновку із можливістю додаткового впливу кислотно-основних властивостей певних металів були проведені дослідження МК складу ЕП – 3% (PbO + ПАН) та ЕП – 3% (CdO + ПАН). На рис. 2, а, б представлені термомеханічні криві цих мезокомпозитів. Порівняння рис. 2, а з рис. 1 а показує їх достатньо високу тотожність, що підтверджується не лише загальною подібністю кривих, але й енергетичним порогом «розмороження» міжвузлових сегментів зразків отриманих за різних умов. Відмінності проявляються у зміщенні зразків, що містять ПАН, у високотемпературну область на 6–16 К. Це пояснюється тим, що молекули ПАН пластифікуючи міжвузлові сегменти ЕП сприяють їх суміщенню з перехідними шарами ДГЄДФП-А, які були попередньо нанесені на поверхню частинок PbO і в цілому збільшують кількість сегментів охоплених взаємодією ЕП  $\leftrightarrow$  PbO при тому, що як амфотерний метал Pb сприяє посиленню кислотних властивостей матриці.

Термомеханічні характеристики зразка ЕП – 3% (CdO + ПАН) (рис. 2, б) докорінно відрізняються від ЕП – 3% CdO (рис. 1 в) не лише загальним виглядом залежностей  $\epsilon_i = f(T, K)$ , але й суттєвою уніфікацією поведінки міжвузлових фрагментів до деформації під впливом поліаніліну, що зрозуміло відобразилось на  $T_c$  та модулях пружності зразків (табл. 1). Прояв залежності відносної деформації від зовнішніх факторів впливу на тверднення МК знаходить своє відображення у високотемпературній області. Слід зазначити, що наведені результати об'єктивно показали, що залучення оксидів металів, як наповнювачів терморектопласту, властивості яких мають чітку відмінність у кислотно-основних властивостях, відкриває новий напрямок у проблемі

створення нових полімерних нано- та мезокомпозитів. Але при цьому залишається недослідженим, що відбувається з структурою НК та МК сполук коли до взаємодії типу ЕП  $\leftrightarrow$  MeO або ПАН  $\leftrightarrow$  ЕП  $\leftrightarrow$  MeO, які розглянуті вище додається система ПАН  $\leftrightarrow$  ЕП  $\leftrightarrow$  Me<sup>I</sup>O  $\leftrightarrow$  Me<sup>II</sup>O, в якій пари металів у складі оксидів металів мають відмінність у кислотно-основних властивостях. На даний час немає відповіді, як мають оптимально вводиться в подібну полімерну систему подібні пари оксидів, але ми застосували випробуваний раніше спосіб попереднього покриття еквіоб'ємних сумішей частинок різних оксидів металів тонкою плівкою ЕП з наступним твердненням. На рис. 2 в представлено термомеханічні криві залежностей  $\epsilon_i = f((Me^I O + Me^{II} O) T, K)$  ряду МК, де суміші оксидів металів мають чітку відмінність за кислотно-основними властивостями. На відміну від попередніх результатів, на всіх кривих області початку сегментальної рухливості мають два перегини, і це свідчить про існування двох рівнів енергії «розморожування» сегментальної рухливості. У табл. 1 наведені розрахунки величин  $E_i$ , які вказують на існування двох типів обмеження рухливості міжвузлових сегментів, що можна пов'язати з проявом присутності в епоксидній матриці двох оксидів металів. Дуже цікавими є залежності деформації від температури, а саме в зразку ЕП – 3% (PbO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) функція  $\epsilon = f(T, K)$  має класичний вигляд кривої ТМА: після розкльовання континууму молекул ЕП ( $T_c = 357$  К) система переходить у «вискоеластичний» стан ( $T \sim 420$  К), після якого спостерігається поступова руйнація хімічної сітки. Зразки ЕП – 3% (CdO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (крива 1 на рис. 2, в) та ЕП – 3% (PbO + CdO) (крива 3 на рис. 2, в) демонструють термомеханічну поведінку характерну для аморфних термопластів (типу каучуків), в яких послідовно нівелюється область високоеластичного стану і зразок демонструє поступовий перехід з склоподібного до «в'язкотекучого» стану. Подібним способом модифікації поліепоксиду можна змінювати  $T_c$  більше ніж на 30 К, а модуль пружності МК зразків варіювати від 50 до 80 МПа (табл. 1).

Раніше [8, 9] методами діелектричної спектроскопії були досліджені зразки епоксиолімеру (ЕП) та МК на основі ЕП та оксидів металів CdO, PbO, або їх суміші, які були отверднені в умовах тотожних до вище зазначених. За результатами температурних досліджень тангенсу втрат ЕП, отвердненого у н.у. та під дією ПМП або ПЕП, встановлено, що відмінності tg $\delta$  визначаються змінами топологічної структури в наслідок впливу зовнішніх факторів на протікання реакції поліпрієднання та формування тривимірної сітки і це повністю узгоджується з вище викладеними результатами. Порівняльні дослідження у ряду ЕП  $\rightarrow$  ЕП – 3% Cd  $\rightarrow$  ЕП – 3% PbO дозволили встановити визначальну роль взаємодії ЕП  $\leftrightarrow$  MeO у формуванні структури та характеристик МК з урахуванням кислотно-основних властивостей оксиду металу. Виявлено кореляційні зв'язки змін енергії активації

втрат у МК ряду оксидів  $\text{CdO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow (\text{CdO} + \text{PbO})$ , які вказують на домінують впливу взаємодії  $\text{CdO} \leftrightarrow \text{PbO}$  в порівнянні з  $\text{EP} \leftrightarrow \text{MeO}$ . У розвиток цих досліджень було актуальним вивчити особливості взаємодії оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  та  $\text{CdO}$  з поліепоксидною матрицею в умовах дії певних зовнішніх факторів і їх вплив на температурні характеристики діелектричної проникності мезокомполімерів.

На рис. 3, а наведені результати температурних залежностей  $\epsilon'$ , які свідчать про зміни, що відбулись в топологічній структурі ЕП під впливом різних зовнішніх умов (external factors –  $EF$ ) [4]. Залежність  $\epsilon' = f(EF, T, K)$  у відсутності фізичних полів (крива 1) характеризується практично лінійним зростанням діелектричної проникності при наявності температурного переходу в області  $T = 387 - 401 \text{ K}$ ; проникність змінюється відповідно до природи  $EF$  і його взаємодії з реакційним середовищем  $\{\text{ДГЄДФП-А} \leftrightarrow \text{TETA}\}$  при порівнянні кривих 2, 3 з 1. Температурні залежності  $\epsilon'$  для  $\text{EP}_{\text{н.у.}}$  та  $\text{EP}_{\text{ПЕП}}$  є

достатньо подібні, але електрична поляризація континуума молекул, що приймають участь у формуванні тривимірної хімічної сітки, вносить певне збурення в її структуру, що відображається на температурному переході  $T = 385 - 407 \text{ K}$  (крива 3) та величині діелектричної проникності на температурному інтервалі дослідження зразка. Орієнтація полярних диполів постійним магнітним полем, що структурно зосереджені у міжланцюговому просторі, де знаходяться молекули скелета ТЕТА, сприяє зростанню гетерогенності структури  $\text{EP}_{\text{ПМП}}$ , про що може свідчити існування двох областей (крива 2)  $T_1 = 300 - 370 \text{ K}$  та  $T_2 = 380 - 440 \text{ K}$  температурної залежності  $\epsilon'$ .

Зрозуміло, що введення до складу континуума молекул  $\{\text{ДГЄДФП-А} \leftrightarrow \text{TETA}\}$ , що беруть участь у реакції поліпрієднання частинок оксидів металів в будь-якому разі вплине на кінцевий продукт процесу і змінить його властивості.

На рис. 3, б, в, г наведено залежності  $\epsilon' = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$  мезокомполімерів складу ЕП – 3%

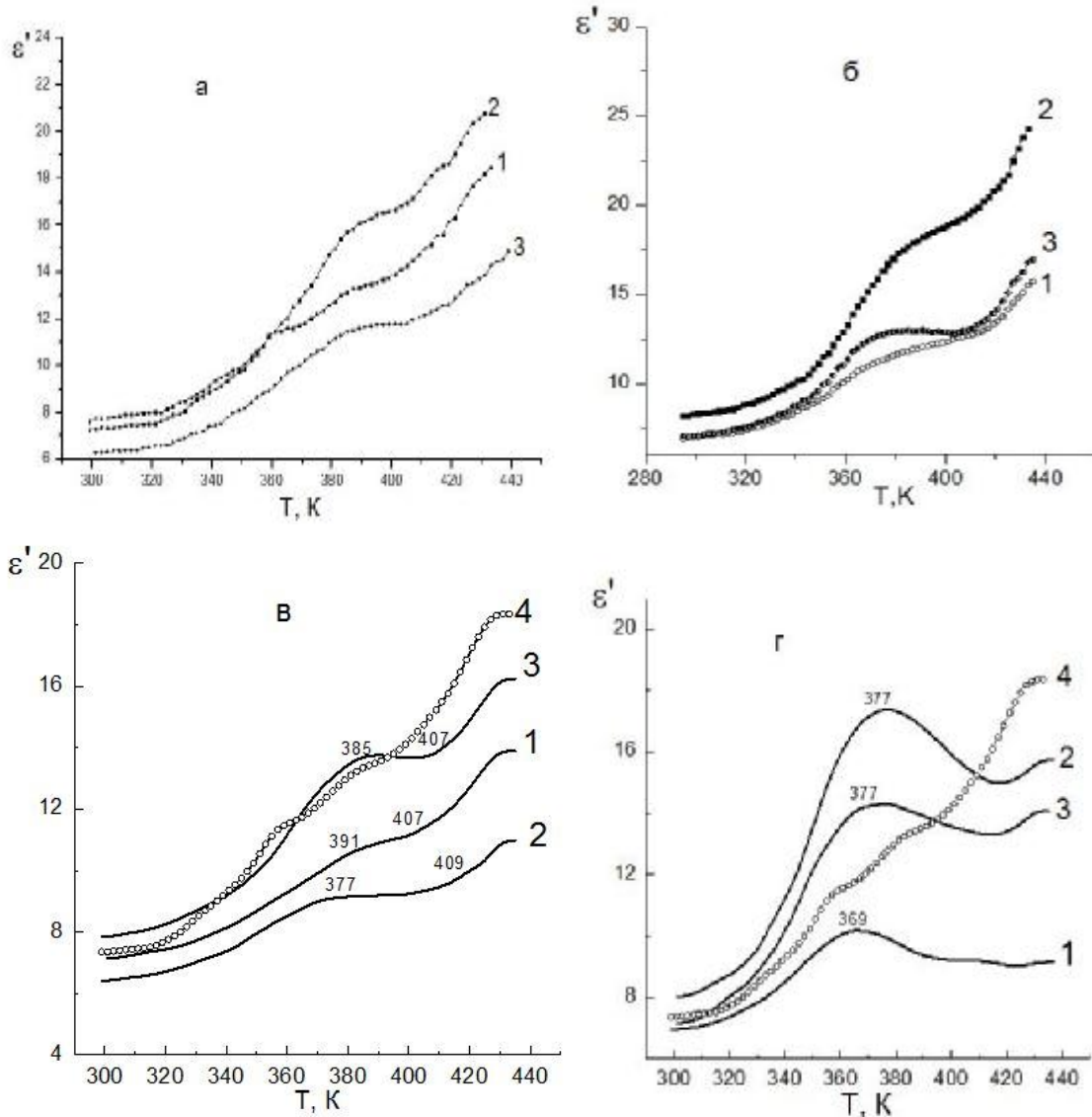


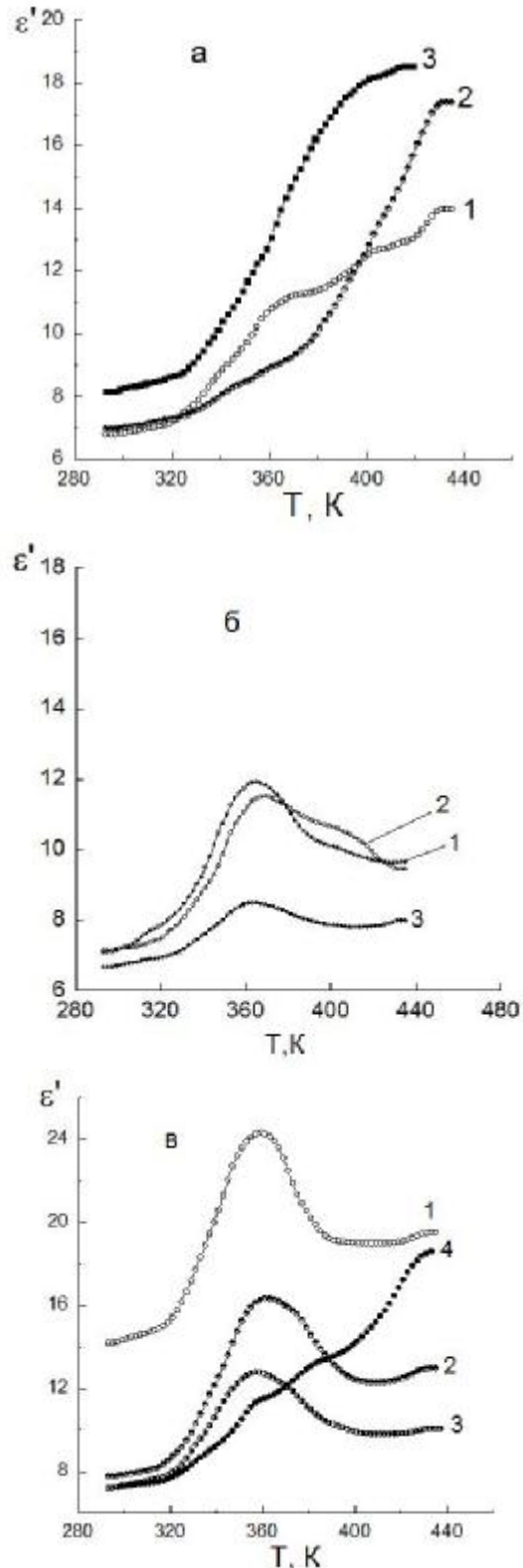
Рис. 3. Температурна залежність діелектричної проникності композитів: а) ЕП; б) ЕП - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; в) ЕП - $\text{PbO}$ ; г) ЕП - $\text{CdO}$ .

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ЕП – 3%  $\text{PbO}$  та ЕП – 3%  $\text{CdO}$ . Попередній аналіз відмінностей функцій  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$  (рис. 3 а) та  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$  свідчить про їх хорошу узгодженість із результатами ТМА (рис. 1). Це вказує на те що кислотно-основні властивості металів є визначальним фактором у формуванні діелектричних характеристик мезокомполітиків. Розглянемо більш детально особливості зміни  $\epsilon'_i$  зразків, що сформовані за нормальних умов, оскільки це дозволяє проявити взаємодію частинок оксидів металів з інтермономерами поліепоксиду на стадії відсутності зовнішніх впливів на формування діелектричної проникності МК.

Аналіз температурних залежностей діелектричних проникностей на крива 1 рис. 3, б, в, г мезокомполітиків на основі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  та  $\text{CdO}$  показує їх відмінності не лише виглядом функції  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$  на температурному інтервалі вимірювань, початковими і кінцевими значеннями досліджуваної величини. Різне вираження перегину функції  $\epsilon'_i$  на температурній шкалі, свідчить, що взаємодія частинок оксидів з молекулами матриці впливають на їх поляризацію полем у 1000 Гц по-різному на різних температурних інтервалах.

Природа зовнішнього фізичного поля, яке впливало на перебіг тверднення відповідних МК, очікувано привнесла зміни у вигляд функції  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$ , та вихідні та кінцеві значення  $\epsilon'_i$  (криві 2, 3 на рис. 3 б, в, г). Необхідно звернути увагу на певну подібність функцій  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$  у разі наповнення ЕП оксидом хрому чи оксидом свинцю і різку зміну її, коли наповнювачем є оксид кадмію. Ці особливості температурної залежності  $\epsilon'_i$  ми пов'язуємо з тим, що матриця ЕП загалом має кислотні властивості, як і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а  $\text{PbO}$  в наслідок амфотерних властивостей може підсилювати домінуючу сполуку, тоді як  $\text{CdO}$ , як сполука в якій метал володіє основними властивостями і внаслідок цього взаємодії ЕП ↔  $\text{CdO}$  мають бути інтенсивними. Ці зауваження добре узгоджуються з наведеними результатами змін діелектричної проникності розглянутих МК.

Висновки, що наведені з аналізу відмінностей функцій  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; T, K)$  та  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; EF; T, K)$  були підтвержені дослідженнями температурних залежностей  $\epsilon'_i$  мезокомполітиків на основі сумішей оксидів металів (рис. 4): ЕП – 3% ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$ ); ЕП – 3% ( $\text{PbO} + \text{CdO}$ ); та ЕП – 3% ( $\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). З рис. 4 а видно, що присутність двох оксидів металів (суміш амфотерного та кислого) проявляється наявністю двох перегинів на температурній залежності  $\epsilon'_i$  лише в МК, сформованого за нормальних умов (крива 1). Роль фізичних полів (криві 2, 3) на тверднення мезокомполітиків проявляється у специфічній зміні вигляду відповідних функцій  $\epsilon'_i$  без прояву екстремумів. Температурні залежності МК на основі суміші оксидів металів, основного  $\text{Cd}$  та амфотерного  $\text{Pb}$ , характеризуються екстремумами у області температур 363 – 365 К. Для зразка, сформованого у ПМП спостерігаються два екстремуми в області



**Рис. 4.** Температурна залежність діелектричної проникності композитів: а) ЕП-  $\text{PbO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; б) ЕП -  $\text{CdO}_3 + \text{PbO}$ ; в) ЕП -  $\text{CdO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$T = 369$  та  $401$  К. Тоді, як на кривій зразка, сформованого у ПМП в області  $401$  К спостерігається лінійне плато (рис. 4, б). Залежності діелектричної проникності наведені на рис. 4 в мають суттєву відмінність від вище розглянутих. Вони мають чітко

виражену екстремальну залежність  $\epsilon'_i = f(\text{Me}_i\text{O}; \text{EP}; T, K)$ , а криві 2, 3 до того проявляють присутність двох максимумів а саме:  $T = 361$  та  $371$  K (крива 2);  $T = 357$  та  $371$  K (крива 3). З виду функцій  $\epsilon'_i$  та їх положенню по вісі ординат можна зробити висновок, що дана пара оксидів металів (основний Cd та кислий Cr) проявляє високу енергію взаємодії незважаючи на присутність діелектричних шарів поліепоксиду. Цей висновок базується на тому, що у зразку сформованому за нормальних умов діелектрична проникненість вища, тоді як у зразках сформованих у фізичних полях, орієнтаційні/поляризаційні процеси «гасять» електричну поляризацію зразків чим зумовлюють її неоднорідність (присутність двох максимумів) і зменшують діелектричну проникненість за абсолютною величиною. У цілому це дослідження дозволило розставити дані суміші оксидів металів за величиною активності по взаємодії даних сумішей з поліепоксидною матрицею, а саме:  $\text{EP} - 3\% (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PbO}) < \text{EP} - 3\% (\text{PbO} + \text{CdO}) < (\text{CdO} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$ .

## Висновки

Отже, модифікація епоксиполімеру із залученням

постійних фізичних полів дає змогу змінювати термомеханічні властивості. Використання оксидів металів із різними окисно-відновними властивостями дає можливість широко змінювати термомеханічні властивості, а саме температуру склування, модуль пружності. Уперше було досліджено композити з сумішами оксидів металів, сформованих при різних умовах тверднення. Отримані результати підтверджують висновки про взаємодії оксидів металів між собою та епоксидною матрицею, від яких залежать термомеханічні властивості.

*Автори висловлюють подяку співробітникам Центру Колективного Користування науковими Приладами (ЦККП) НАН України «Термофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення термомеханічного методу.*

**Віленський В.О.** - доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;

**Бардадим Ю.В.** - молодший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

- [1] V.O. Vilens'kij, Ju.V. Bardadim, M.V. Jurzhenko, M.M. Zagornij, Polimer. zhurnal 34(4), 382 (2012).
- [2] G.O. Shonaike, Advanced Polymeric Materials. Structure, Property, Relationships (CRC Press LLC, 2003).
- [3] Encyclopedia of Smart Materials (New-York: John Wiley and Sons, 2002).
- [4] Ju.V. Bardadim, V.O. Vilens'kij, V.V. Bojko, Polimer. zhurnal 36(2), 146 (2014).
- [5] V.O. Vilens'kij, V.L. Demchenko, Polimer. zhurnal 33(4), 339 (2011).
- [6] V.O. Vilens'kij, V.L. Demchenko, Zhurnal fizichnih doslidzhen' 14(1), 1401 (2010).
- [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry (Wiley Inters. Publ., 1980).
- [8] V.O. Vilens'kij, Ju.V. Bardadim, V.V. Davidenko, M.M. Tkalic, A.V. Ragulja, Nanostrukturnoe Materialovedenie 3-4, 34 (2013).

Y.V. Bardadym, V.O. Vilensky

## Thermomechanical and Dielectric Properties Mesocomposites Based Polyepoxy, Metal Oxides and Polyaniline Hardened in Constant Physical Fields

*Institute of macromolecular chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shause, Kyiv, 02160, Ukraine, e-mail: ferocen@i.ua*

The specimens of polyepoxy and mesocomposites on the base metal oxides CdO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or mixtures thereof in the presence of polyaniline have been studied by methods of thermomechanical and dielectric analysis. Blending physical fields during curing samples stimulates reduction of activation energy, but also contributes to the glass transition temperature and confirms the conclusion set conformational change in the interstitial fragments forming a grid Chemical oxirane polymers under the influence of external physical fields. Differences tan $\delta$  dielectric loss determined topological structure changes due to the influence of external factors on the reaction polipryyednannya and forming a three-dimensional grid. It was found decisive role interaction EP  $\leftrightarrow$  MeO turnaround in determining the structure and characteristics mezokompozitiv based acid-base properties of metal oxide. Therefore, the use of metal oxides with different redox properties makes it possible to widely change thermomechanical and dielectric properties.

**Keywords:** physical fields, polyepoxy, mesocomposites, metal oxide.